

10/533951

26.5.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月 4日

REC'D 15 JUL 2004  
WIPO PCT

出願番号  
Application Number: 特願 2003-192170

[ST. 10/C]: [JP 2003-192170]

出願人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋

出証番号 出証特 2004-3057389

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2210040003

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/64

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社

【氏名】 村上 元

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 真一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マンガン乾電池用正極集電体およびそれを用いたマンガン乾電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量300～500の炭化水素化合物を含むパラフィンワックスとからなり、

前記パラフィンワックス中における分子量310以下の炭化水素化合物の含有量が0.5重量%以下であるマンガン乾電池用正極集電体。

【請求項2】 前記パラフィンワックス中における分子量310以下の炭化水素化合物の含有量がガスクロマトグラフィー法により測定された請求項1記載のマンガン乾電池用正極集電体。

【請求項3】 前記炭素棒の密度が1.50～1.75g/cm<sup>3</sup>である請求項1記載のマンガン乾電池用正極集電体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のマンガン乾電池用正極集電体を用いたマンガン乾電池。

【請求項5】 前記正極集電体を嵌合させる孔を設けた封口体を備え、前記正極集電体と前記封口体との嵌合部分に封止剤としてポリブテンを介在させた請求項4記載のマンガン乾電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素棒を用いたマンガン乾電池用の正極集電体、およびそれを用いたマンガン乾電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、マンガン乾電池の正極集電体として用いられる炭素棒は多孔質であり、その細孔より電池内へ空気が流入することを防止すべく、炭素棒にワックスを含浸させることが行われている。

【0003】

従来より、低融点ワックスとして135°Fパラфинが使用されている。この中には、通常45°C以下で融解する成分が数%含まれている。しかし、マンガン乾電池では、輸送時や保管時に45°C以上になることがあるため、高温貯蔵における耐久性を評価したり、長期常温貯蔵における耐久性を試験期間を短縮して評価（加速評価）したりする場合に、一般に45°Cで保存試験を行う。従って、45°Cで融解する成分を含むパラфинを使用することは好ましくないが、従来より使用している炭素棒は高密度であり、少量のパラфинワックスを含浸させるだけよいため、高密度の炭素棒を使用している限りでは、パラфинワックスの溶出による電池の封口性への影響はほとんどなかった。

#### 【0004】

しかし、コスト低減等の合理化により炭素棒として低密度の炭素棒を用いると、低密度の炭素棒は多孔度が高く、含浸されるパラфинワックスの量が多くなるため、45°C保存時のパラфинワックスの溶出量が多くなり、溶出したパラфинワックスによる封止剤の溶融、およびこれにともなう電池の封口不良を生じてしまうという問題があった。

#### 【0005】

上記の問題を解決する方法としては、融点の高いパラфинワックスを使用することが考えられる。例えば、特許文献1では、パラфинワックスを含む含浸剤の融点を90°C以上に設定して、高温貯蔵による含浸剤成分の滲みだしを防止することが提案されている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平3-297063号公報

#### 【0007】

しかし、融点が高いパラфинワックスの中にも、材料の産地および製造法などの違いにより45°C以下の融解成分を含むものがあり、高融点のパラфинワックスを用いた場合でも、高温保存時に電池の封口性が低下してしまう可能性がある。

#### 【0008】

**【発明が解決しようとする課題】**

そこで、本発明は、上記の問題を解決し、低密度の炭素棒を用いても、高温保存時の電池の封口性を良好に保つことができるマンガン乾電池用の正極集電体を提供することを目的とする。また、この正極集電体を用いることにより高温保存特性に優れたマンガン乾電池を提供することを目的とする。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するため、本発明のマンガン乾電池用正極集電体は、炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量300～500の炭化水素化合物を含むパラフィンワックスとからなり、前記パラフィンワックス中における分子量310以下の炭化水素化合物の含有量が0.5重量%以下であることを特徴とする。

**【0010】**

前記パラフィンワックス中における分子量310以下の炭化水素化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー法により測定することが好ましい。

前記炭素棒の密度が1.50～1.75g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。

封止剤としてポリプロピレンを塗布することが好ましい。

**【0011】**

また、本発明のマンガン乾電池は、上記のマンガン乾電池用正極集電体を用いることが好ましい。

さらに、前記正極集電体を嵌合させる孔を設けた封口体を備え、前記正極集電体と前記封口体との嵌合部分に封止剤としてポリプロピレンを介在させることが好ましい。

**【0012】****【発明の実施の形態】**

本発明のマンガン乾電池用正極集電体は、炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量300～500の炭化水素化合物を含むパラフィンワックスとからなり、前記パラフィンワックス中における分子量310以下の炭化水素化合物の含有量が0.5重量%以下であることを特徴とする。

本発明の最大の特徴は、低密度の炭素棒を用いた電池であっても封口性を維持

することができるよう、上述のように炭素棒に含浸させるワックスとして特定のパラフィンワックスを用いる点にある。

#### 【0013】

まず、本発明において用いることのできるパラフィンワックスは、得られる乾電池の特性を評価する際に45℃で保存されることを考慮して、45℃以下で融解する成分である分子量310以下の炭化水素化合物の含有量が0～0.5重量%であることを要する。

分子量310以下の炭化水素化合物の含有量が0.5重量%を超えると、45℃以下で炭素棒から溶出するパラフィンワックスの量が増大するとともに封止剤の溶融を誘引し易いという傾向にあるためである。

#### 【0014】

パラフィンワックス中に含まれる45℃以下で融解する分子量310以下の炭化水素化合物の含有量を求める方法としては、ガスクロマトグラフィーが挙げられる。

#### 【0015】

次に、本発明において用いる炭素棒の密度は、1.50～1.75 g/cm<sup>3</sup>であればよいが、1.50～1.65 g/cm<sup>3</sup>の低いものが好ましい。このような低密度炭素棒であっても、上述のようなワックスを含浸させれば、その溶出および封口性の低下を低く抑えることができる。

炭素棒としては、常法により作製したり、市販のものを用いることができる。例えば、黒鉛およびバインダであるピッチなどを混練し、棒状に押出成形することにより作製すればよい。上記ワックスを炭素棒に含浸させる方法も従来どおりでよい。

#### 【0016】

上述のようにして炭素棒にワックスを含浸させることにより、本発明の正極集電体を得ることができる。

また、かかる正極集電体を用いれば、常法により封口性に優れたマンガン乾電池を得ることができる。

#### 【0017】

マンガン乾電池では、通常、電池を封口するために正極集電体を嵌合する孔を設けた封口体が備えられ、前記正極集電体と封口体の嵌合部分には、ポリブテン等の封止剤を介在させている。

### 【0018】

そこで、本発明の正極集電体をマンガン乾電池に用いることにより、電池を高温で保存した場合でも、パラフィンワックスそのものの溶出を低く抑えることができ、特に乾電池の封止剤としてポリブテンを用いた場合にパラフィンワックスとポリブテンが互いに溶融し合うことを防ぐことができる。

以下に、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明は、これらのみに限定されるものではない。

### 【0019】

#### 【実施例】

##### 《実施例1》

黒鉛とバインダーであるピッチとを加えて混練し、棒状に押出成形することにより、密度が $1.62\text{ g/cm}^3$ のグレードの低い低密度の炭素棒を得た。この炭素棒に、表1に示すような融点、および分子量が310以下の炭化水素化合物の含有量を有するパラフィンワックスを含浸させ、本発明の正極集電体2を得た。

### 【0020】

#### 【表1】

	炭素棒 の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	パラフィンワックス		分子量が310以下の炭化水素化合物の含有量 (重量%)
		融点 (°F)	炭素棒中の含有率 (%)	
比較例1	1.71	135	5.0	1.5
比較例2	1.62	135	8.5	1.5
比較例3	1.62	145	8.4	0.8
実施例1	1.62	145	8.5	0.5
実施例2	1.62	145	8.6	0.0
実施例3	1.62	155	8.7	0.0
実施例4	1.71	145	5.1	0.0

## 【0021】

なお、上記のパラフィンワックスについて融点が45℃以下である分子量310以下の炭化水素化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィーにより求めた。このとき分析装置として（株）島津製作所製のGC17Aを用い、表2に示す条件で分析を行った。

## 【0022】

【表2】

項目		内容
分析法		ガスクロマトグラフィー
装置		島津製作所製 GC17A
カラム		フロティア・ラボ製 Ultra ALLOY-1 (長さ30mm、内径0.25mm、膜厚0.25μm)
温度条件	カラムオーブン	50℃→昇温(昇温速度15℃/min) →350℃(30min保持)
	試料気化室	350℃
	検出器	380℃
フロー条件	キャリアガス	He
	制御モード	スプリット
	カラム入口圧	100kPa
	カラム流量	1.27ml/min
	カラム線速度	29.5cm/s
	全流量	30ml
	スプリット比	1:20
検出器	種類	FID
	ATTEN	3

## 【0023】

この正極集電体2を用いて、以下のようにR20マンガン乾電池を作製した。本実施例で作製したR20マンガン乾電池の一部を断面にした正面図を図1に示した。

負極亜鉛缶4は、金属亜鉛を有底円筒状に成型して得たものであり、セパレータ3を介して円筒形の正極合剤1を収納させた。正極合剤1の中央部には、上記で得られた正極集電体2を差し込んだ。セパレータ3によって、正極合剤1と負極亜鉛缶4とを隔離させた。正極合剤1には、二酸化マンガンと、導電性カーボンブラックと、重量比が3:7の塩化亜鉛および水を含む電解液とを、50:10:40の重量比で混合したものを用いた。

## 【0024】

封口体5は、ポリオレフィン系樹脂で作製し、中央部に正極集電体2を嵌合させる孔5aを設けた。なお、正極集電体2を封口体5の孔5aに嵌合させる際には、前記封口体5と正極集電体2との嵌合部分に、封止剤としてポリブテンを介在させた。錫紙9は、板紙を中心孔を有する環状に打ち抜いて得たものであり、正極合剤1の上部に配置した。封口体5および錫紙9の中心孔を貫通する正極集電体2は、正極の集電体として作用するように、その上部を正極端子11と接触させた。

## 【0025】

プリキ板で作製した正極端子11には、正極集電体2の上端部に被せるキャップ状の中央部および平板状の錫部を有する形状を持たせた。この正極端子11の平板状の錫部には、樹脂製の絶縁リング12を配した。正極合剤1の底部と負極亜鉛缶4の間には、絶縁を確保するために、底紙13を設けた。負極端子6の平板状外周部の外面側にはシールリング7を配置した。

負極亜鉛缶4の外周には、絶縁を確保するための熱収縮性を有する樹脂フィルムからなる樹脂チューブ8を配し、その上端部で、封口体5の外周部上面を覆い、その下端部でシールリング7の下面を覆った。

## 【0026】

筒状のプリキ板で作製された金属外装缶10を、樹脂チューブ8の外側に配置し、その下端部を内側に折り曲げ、その上端部を内方にカールさせるとともに、その上端部の先端を絶縁リング12に接触させた。このようにして、絶縁リング12、正極端子11の平板状の錫部、樹脂チューブ8の上端部、封口体5の外周部、および負極亜鉛缶4の開口端部、ならびに樹脂チューブ8の下端部、シールリング7、および負極端子6がそれぞれ所定位置に固定された。

## 【0027】

## [評価]

上記のマンガン乾電池を100個作製して作製直後の各電池の電圧を測定し、45℃で3ヶ月保存後、各電池の電圧を再度測定した。そして、作製直後の電圧と45℃保存後の電圧との差（電圧降下）の平均値を求めた。

また、別途上記のマンガン乾電池を10個作製し、2.2Ωの負荷で連続放電した。そして、45℃で3ヶ月保存した後、再度同様の方法で放電した。なお、放電は20℃の環境下で行った。

### 【0028】

#### 《実施例2～4および比較例1～3》

表1に示す密度の炭素棒およびワックスの組み合わせを用いた他は、実施例1と同様にしてR20のマンガン乾電池をそれぞれ作製した。また、ここで得られた正極集電体およびマンガン乾電池について、実施例1と同様の評価を行った。

なお、ワックスには、表1に示す融点、および分子量が310以下の炭化水素化合物の含有量を有するパラフィンワックスを用いた。

実施例1～4および比較例1～3の評価結果を表3に示す。

### 【0029】

【表3】

	電圧の 下降 (mV)	2.2Ω連続 放電時間 (min)	
		保存前	保存後 (括弧内は 残存率)
比較例1	5	583	551(95)
比較例2	11	580	528(91)
比較例3	7	583	542(93)
実施例1	5	580	551(95)
実施例2	3	581	566(97)
実施例3	3	580	562(97)
実施例4	3	578	560(97)

### 【0030】

パラフィンワックス中における分子量310以下の炭化水素化合物の含有量が0.5重量%以下であるパラフィンワックスを用いた実施例1～4は、比較例1～3に比べて電池の高温保存特性が良好であることがわかった。

### 【0031】

比較例2および3では、炭素棒の密度が低いため、パラフィンワックスの含有量が多く、パラフィンワックス中に45℃以下で溶出する成分を0.5重量%よ

りも多く含んでいることから、高温保存時に溶解量が多くなった。また、ポリブテンを主成分とした封止剤は、溶解したパラフィンワックスと相融するため、封止剤としての効果が小さくなつた。これらの原因により、炭素棒の細孔より電池内に空気が流入し易くなり電池が劣化したものと考えられる。

### 【0032】

実施例1～3も炭素棒の密度が低いため、パラフィンワックスの含浸量が多いが、パラフィンワックス中の45℃以下で溶出する成分が0.5重量%以下であるため、45℃保存時の溶解量が少なく、電池の封口性を良好に保持することができた。すなわち、パラフィンワックスそのものの溶出を低く抑えることができ、特に乾電池の封止剤としてポリブテンを用いた場合にパラフィンワックスとポリブテンが互いに溶融し合うことを防ぐことができ、封止剤の効果を保持することができる。

### 【0033】

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、低密度の炭素棒を用いても、高温保存時の電池の封口性を良好に保つことができるマンガン乾電池用の正極集電体を提供することができる。また、この正極集電体を用いることにより高温保存特性に優れたマンガン乾電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のマンガン乾電池の一部を断面にした正面図である。

##### 【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 2 正極集電体
- 3 セパレータ
- 4 負極亜鉛缶
- 5 封口体
- 5a 孔
- 6 負極端子

7 シールリング

8 樹脂チューブ

9 鎔紙

10 金属外装缶

11 正極端子

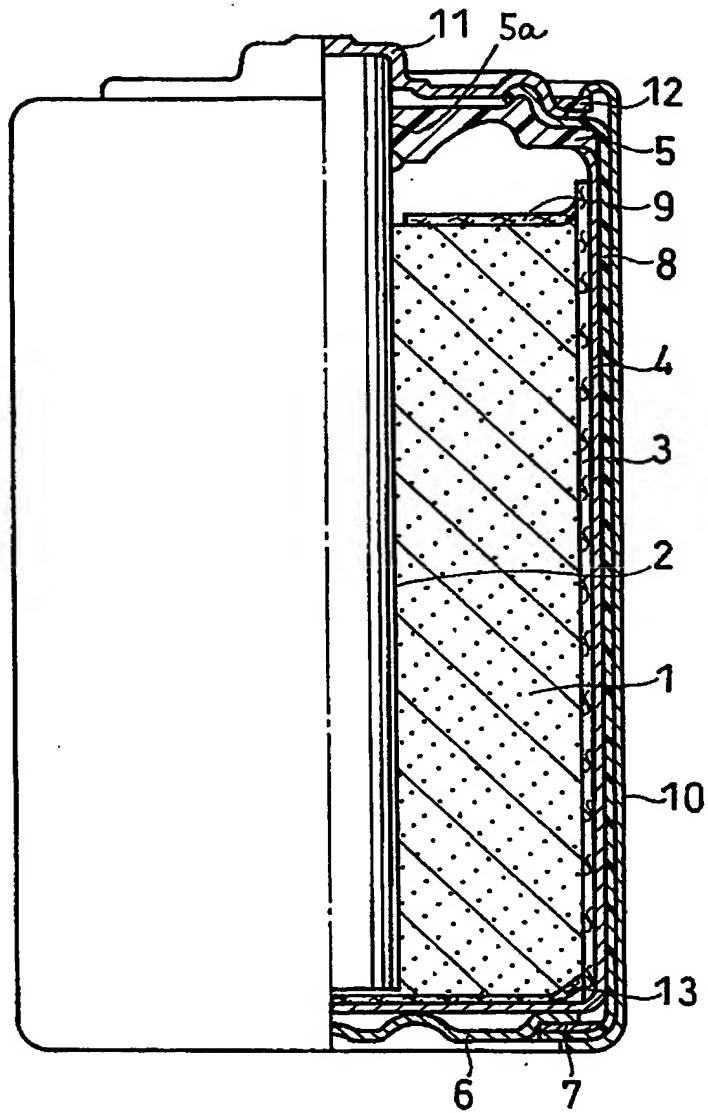
12 絶縁リング

13 底紙

【書類名】

## 四面

### 【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素棒が低密度であっても、高温保存時の電池の封口性を良好に保つことができるマンガン乾電池用の正極集電体を提供する。

【解決手段】 マンガン乾電池用正極集電体が、炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量300～500の炭化水素化合物を含むパラフィンワックスとからなり、前記パラフィンワックス中における分子量310以下の炭化水素化合物の含有量が0.5重量%以下である。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-192170
受付番号	50301119459
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月 7日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 7月 4日
-------	-------------

特願 2003-192170

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏名 松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**